

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-024326
(43)Date of publication of application : 26.01.1990

(51)Int.CI. C08J 9/02
C08G 73/10
// C08L 79:00

(21)Application number : 01-129023 (71)Applicant : ETHYL CORP
(22)Date of filing : 24.05.1989 (72)Inventor : INDYKE DAVID M

(30)Priority
Priority number : 88 199991 Priority date : 26.05.1988 Priority country : US

(54) POLYIMIDE FOAM, AND MANUFACTURE OF THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the compression characteristic and the softness, by reacting an aromatic or heterocyclic primary amine with a specified organic tetracarboxylate mixture, and heating and hardening the same.

CONSTITUTION: 1-40 mol.% of 2-(bisinal-di-carboxycyclohexenyl) succinic acid (derivative), and 99-60 mol.% of aromatic tetracarboxylic acid (derivative) (for example: lower alkyl diester of 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic acid) are mixed to obtain an organic tetracarboxylate mixture (B). Then the solid foaming agent (for example; boric acid) of not more than 200 μ m of particle size, is added as needed, to a stoichiometric mixture with (A) the aromatic or heterocyclic primary diamine (for example: 2,6-diaminopyridine), to be reacted, and the mixture is heated at 200-400° C for 5-60 min., to be foamed and hardened.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 平2-24326

⑫ Int. Cl. 5

C 08 J 9/02
C 08 G 73/10
// C 08 L 79:00

識別記号

C F G
N T F

庁内整理番号

8927-4F
8830-4J

⑬ 公開 平成2年(1990)1月26日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全14頁)

⑭ 発明の名称 ポリイミド発泡体及びその製造

⑮ 特願 平1-129023

⑯ 出願 平1(1989)5月24日

優先権主張 ⑰ 1988年5月26日⑮米国(US)⑯199991

⑰ 発明者 デビッド・マイケル・インダイク アメリカ合衆国イリノイ州60004アーリントンハイツ・ハーツフィールドドライブ 519

⑯ 出願人 エチル・コーポレーション アメリカ合衆国ルイジアナ州バトンルージュ・フロリダブルバード 451

⑭ 代理人 弁理士 小田島 平吉

明細書

1 発明の名称

ポリイミド発泡体及びその製造

2 特許請求の範囲

1. 少なくとも一種の芳香族又は複素環式第一ジアミンと、少なくとも一つは1ないし40モル%の2-(ビシナル-ジカルボキシシクロヘキセニル)琥珀酸又はその誘導体であり、且つ第二のものは芳香族テトラカルボン酸のエステルである、少なくとも二種の有機テトラカルボン酸エステルの混合物又はその誘導体の混合物との反応により製造されるポリイミド発泡体。

2. 少なくとも一種の芳香族又は複素環式第一ジアミンと、少なくとも一つは1ないし30モル%の2-(4,5-ジカルボキシ-2-シクロヘキセニル)琥珀酸の低級アルキルエステルであり、且つ第二のものはペジゾフェノンテトラカルボン酸の低級アルキルエステルである、少なくとも二種の有機テトラカルボン酸エステルの混合物との反応により製造されるポリイミド発泡体。

3. (a) 少なくとも一種の芳香族又は複素環式第一ジアミン、及び

(b) 少なくとも一つは1ないし40モル%の2-(ビシナル-ジカルボキシシクロヘキセニル)琥珀酸のエステルであり、且つ第二のものは芳香族テトラカルボン酸のエステルである、少なくとも二種の有機テトラカルボン酸エステルの混合物

の本質的に化学量論的な混合物を含んで成る発泡性ポリイミド先駆物質。

4. (1)

(a) 少なくとも一種の芳香族又は複素環式第一ジアミン、及び

(b) 少なくとも一つは1ないし40モル%の2-(ビシナル-ジカルボキシシクロヘキセニル)琥珀酸のエステルであり、且つ第二のものは芳香族テトラカルボン酸のエステルである、少なくとも二種の有機テトラカルボン酸エステルの混合物

の本質的に化学量論的な混合物を反応させ、及び

(2)反応混合物を加熱して硬化させポリイミド発泡体とすること
を特徴とするポリイミド発泡体の製造方法。

5. 少なくとも一種の芳香族又は複素環式第一ジアミンと、少なくとも一つは1ないし40モル%の2-(ビシナルージカルボキシシクロヘキセニル)琥珀酸又はその誘導体であり、且つ第二のものは芳香族テトラカルボン酸又はその誘導体である、少なくとも二種の有機テトラカルボン酸又はその誘導体の混合物との反応により製造されたポリイミド。

6. 界面活性剤の存在下に、少なくとも一種の芳香族又は複素環式第一ジアミンと、少なくとも一つは10ないし30モル%の2-(ビシナルージカルボキシシクロヘキセニル)琥珀酸又はその誘導体であり、且つ第二のものは芳香族テトラカルボン酸又はその誘導体である、有機テトラカルボン酸ジエステルの混合物との反応により製造されたポリイミド発泡体であって、(a)厚さ3ないし5インチの発泡体試料を用いたASTM試験方

キセニル)琥珀酸又はその誘導体であり、且つ第二のものは芳香族テトラカルボン酸又はその誘導体である、少なくとも二種の有機テトラカルボン酸又はその誘導体の混合物との反応により製造される新規ポリイミドから製造され、(a)厚さ3ないし5インチの発泡体試料を用いたASTM試験方法D 3547-81により測定されると少なくとも14,000サイクルの疲労寿命、又は(b)厚さが1インチ長さ及び幅が2インチの発泡体試料についてASTM試験方法D 3574-81により測定されると、50%の圧縮で30%以下の圧縮永久歪、又は(a)及び(b)の両者を有する発泡体が製造できることである。

ポリイミド及び有用な性質を有するポリイミド発泡体の開発に多くの努力が払われた。柔軟なポリイミド発泡体の用途の一つの有望な分野は、ポリイミドの防火性及び軽量性が著しい利点である、航空機の座席のクッション等の易燃性ポリウレタン発泡体の将来有望な代替品としてである。

都合の悪いことには、従来既知のポリイミド発

法D 3547-81により測定されると少なくとも14,000サイクルの疲労寿命、又は(b)厚さが1インチ長さ及び幅が2インチの発泡体試料についてASTM試験方法D 3574-81により測定されると、50%の圧縮で30%以下の圧縮永久歪、又は(a)及び(b)の両者を有する発泡体。

3 発明の詳細な説明

本発明は新規且つ有用なポリイミドに関し、より詳細には新規ポリイミド、改善された性質を有するポリイミド発泡体、かようなポリイミド及びポリイミド発泡体が製造される新規先駆物質及びそれらの製造方法に関する。

本発明を要約すれば、座席クッションの製造に使用される向上した圧縮特性及び軟度を有する柔軟なポリイミド発泡体、及び該発泡体及びそれらの先駆物質の製造方法が記載されており、これらの発泡体は少なくとも一種の芳香族又は複素環式第一ジアミンと、少なくとも一つは1ないし40モル%の2-(ビシナルージカルボキシシクロヘ

キセニル)琥珀酸又はその誘導体であり、且つ第二のものは芳香族テトラカルボン酸又はその誘導体である、少なくとも二種の有機テトラカルボン酸又はその誘導体の混合物との反応により製造される新規ポリイミドから製造され、(a)厚さ3ないし5インチの発泡体試料を用いたASTM試験方法D 3547-81により測定されると少なくとも14,000サイクルの疲労寿命、又は(b)厚さが1インチ長さ及び幅が2インチの発泡体試料についてASTM試験方法D 3574-81により測定されると、50%の圧縮で30%以下の圧縮永久歪、又は(a)及び(b)の両者を有する発泡体が製造できることである。

1. 発泡体が使用の際、圧縮を繰り返した後のそのレジリエンス(その原型に復帰する能力)の喪失が早過ぎることを意味する、充分な圧縮疲労寿命の欠如。

2. クッションが次第に硬くなり、必要な快適性の劣化の原因となる、充分な軟度の欠如。

本発明は、少なくとも数種のポリイミドが前述の欠点の一つ又は両方を克服できる新規且つ有用な柔軟性ポリイミドを提供する。

一つの具体化によれば、少なくとも一種の芳香族又は複素環式第一ジアミンと、その少なくとも一つは1ないし40モル%、及び快適には10ないし30モル%の2-(ビシナルージカルボキシシクロヘキセニル)琥珀酸又はその誘導体であり、且つその第二のものは芳香族テトラカルボン酸又はその誘導体である、少なくとも二種の有機テトラカルボン酸又はその誘導体との反応により製造

されるポリイミド発泡体が提供される。これらのポリイミドはそれ自体本発明の追加的な具体化を構成するものである。

本発明の他の具体化は、(a)少なくとも一種の芳香族又は複素環式第一ジアミン、及び(b)少なくとも二種の有機テトラカルボン酸エステルから成り、該酸の少なくとも一種は1ないし40モル%、及び好適には10ないし30モル%の2-(ビシナル-ジカルボキシシクロヘキセニル)琥珀酸のエステルであり、且つその第二のものは芳香族テトラカルボン酸のエステルである混合物の事実上化学量論的な混合物から構成される発泡性のボリイミド先駆物質の提供を含む。

更になお本発明の具体化は(1)(a)少なくとも一種の芳香族又は複素環式第一ジアミンと、及び(b)少なくとも二種の有機テトラカルボン酸エステルから成り、該エステルの少なくとも一種は1ないし40モル%、及び好適には10ないし30モル%の2-(ビシナルージカルボキシクロヘキセニル)琥珀酸のエステルであり、且つその第

前述の疲労寿命試験方法における不合格は、(i) 10%以上の厚さの損失、(ii) 40%屈折(deflection)における押込力(indentation force)の10%以上の損失、又は(iii)顕著な視覚的に感知し得る表面亀裂のいずれかに原因する。

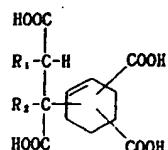
上記及び他の具体化、本発明の特徴及び利点は、
引き続く記述と添付特許請求の範囲から更になお
明らかになるであろう。

本発明の実施において柔軟なポリイミドは、少なくとも一つは2-(ビシナルージカルボキシクロヘキセニル)琥珀酸又はその誘導体であり、そしてその第二は芳香族テトラカルボン酸又はそれらの誘導体である、有機テトラカルボン酸又はそれらの誘導体を併用することによって形成される。

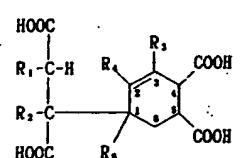
かようなジカルボキシシクロヘキセニル酸は下記一般式：

二のものは芳香族テトラカルボン酸のエステルである混合物との事実上化学量論的な混合物を反応させ；及び(2)反応混合物を加熱してポリイミド発泡体として硬化させることから成るポリイミド発泡体の製造方法を含んでいる。遊離のテトラカルボン酸又はその塩、酸ハロゲン化物又は無水物を使用する時には、発泡体構造を発現させるために反応混合物中に適当な発泡剤が存在しなければならない。発泡剤を使用しなくとも発泡構造の発現をもたらす結果が得られるので、エステルの使用が肝要である。

本発明の更に別な具体化は(a)厚さ3ないし5インチの発泡体試料を用いたASTM試験方法D 3547-81により測定されると少なくとも14,000サイクルの疲労寿命、又は(b)厚さが1インチ長さ及び幅が2インチの発泡体試料についてASTM試験方法D 3574-81により測定されると、50%の圧縮で30%以下の永久圧縮歪、又は(a)及び(b)の両者を有するポリイミド発泡体である。本発明の目的のためには、



但し R_1 及び R_2 は独立に、水素又は低級アルキルであり、二つのカルボキシル基はシクロヘキセン環の隣接した炭素原子に結合しており、及びシクロヘキセン環はハロゲン、アルキル、アルコキシ等の適当な置換基で置換されていてもよい。



但し R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は独立に水素又は低級アルキルであり、及び R_5 は水素及び低級アルキル又はハロゲンである。

の $2-(4,5\text{-ジカルボキシ-2-シクロヘキセニル})$ 琥珀酸である。これらの化合物は無水マレイン酸、又はモノー又はジアルキル置換無水マレイン酸を、1,3-ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、2-エチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン等のような共役ジエンと反応させ、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物を生じさせることにより製造される。これを順次無水マレイン酸、又はモノー又はジアルキル置換無水マレイン酸と反応させて $2-(4,5\text{-ジカルボキシ-2-シクロヘキセニル})$ 琥珀酸を生成させる。二無水物の加水分解によって遊離のテトラカルボン酸が生じるが、二無水物とアルコールの反応によって、本発明のポリイミド先駆物質の成分として好適に使用されるエステルが生じる。こ

シクロヘキセニル)琥珀酸ジメチルエステル
 $2-(4,5\text{-ジカルボキシ-3-エチル-2-シクロヘキセニル})$ 琥珀酸ジエチルエステル
 $2-(4,5\text{-ジカルボキシ-3-エチル-2-シクロヘキセニル})$ 琥珀酸ジプロピルエステル
 $2-(4,5\text{-ジカルボキシ-3-ブチル-2-シクロヘキセニル})$ 琥珀酸ジメチルエステル
 $2-(4,5\text{-ジカルボキシ-3-メチル-2-シクロヘキセニル})-3-\text{メチル-琥珀酸ジメチルエステル}$
 $2-(4,5\text{-ジカルボキシ-3-メチル-2-シクロヘキセニル})-2,3-\text{ジメチル-琥珀酸ジエチルエステル}$
 $2-(4,5\text{-ジカルボキシ-2-クロロ-2-シクロヘキセニル})$ 琥珀酸ジメチルエステル
 $2-(4,5\text{-ジカルボキシ-2-メチル-2-シクロヘキセニル})$ 琥珀酸ジメチルエステル
 $2-(4,5\text{-ジカルボキシ-2-メチル-2-シクロヘキセニル})$ 琥珀酸ジエチルエステル
 $2-(4,5\text{-ジカルボキシ-2-メチル-2-シクロヘキセニル})-3-\text{メチル-琥珀酸ジメチルエステル}$

の種の反応に関する一層の詳細は、米国特許第4,271,079号及び第4,371,688号を参照されたい。

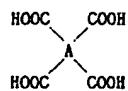
かような誘導体の代表的なものを挙げれば下記の通りである：

$2-(4,5\text{-ジカルボキシ-2-シクロヘキセニル})$ 琥珀酸ジメチルエステル
 $2-(4,5\text{-ジカルボキシ-2-シクロヘキセニル})$ 琥珀酸ジエチルエステル
 $2-(4,5\text{-ジカルボキシ-2-シクロヘキセニル})$ 琥珀酸ジイソプロピルエステル
 $2-(4,5\text{-ジカルボキシ-2-シクロヘキセニル})$ 琥珀酸ジブチルエステル
 $2-(4,5\text{-ジカルボキシ-3-メチル-2-シクロヘキセニル})$ 琥珀酸ジメチルエステル
 $2-(4,5\text{-ジカルボキシ-3-メチル-2-シクロヘキセニル})$ 琥珀酸ジエチルエステル
 $2-(4,5\text{-ジカルボキシ-3-メチル-2-シクロヘキセニル})$ 琥珀酸ジプロピルエステル
 $2-(4,5\text{-ジカルボキシ-3-エチル-2-シクロヘキセニル})$ 琥珀酸ジプロピルエステル

シクロヘキセニル)琥珀酸ジプロピルエステル
 $2-(4,5\text{-ジカルボキシ-2-エチル-2-シクロヘキセニル})$ 琥珀酸ジメチルエステル
 $2-(4,5\text{-ジカルボキシ-2-エチル-2-シクロヘキセニル})$ 琥珀酸ジエチルエステル
 $2-(4,5\text{-ジカルボキシ-2-エチル-2-シクロヘキセニル})$ 琥珀酸ジイソプロピルエステル
 $2-(4,5\text{-ジカルボキシ-1,2-\text{ジメチル-2-シクロヘキセニル}})$ 琥珀酸ジエチルエステル
 $2-(4,5\text{-ジカルボキシ-1,2-\text{ジメチル-2-シクロヘキセニル}})$ 琥珀酸ジエチルエステル
 $2-(4,5\text{-ジカルボキシ-1,2-\text{ジメチル-2-シクロヘキセニル}})$ 琥珀酸ジイソプロピルエステル
 $2-(4,5\text{-ジカルボキシ-1,2-\text{ジメチル-2-シクロヘキセニル}})$ 琥珀酸ジブチルエステル
 $2-(4,5\text{-ジカルボキシ-1,2-\text{ジメチル-2-シクロヘキセニル}})$ 琥珀酸ジメチルエステル
 $2-(4,5\text{-ジカルボキシ-1,2-\text{ジメチル-2-シクロヘキセニル}})$ 琥珀酸ジエチルエステル
 $2-(4,5\text{-ジカルボキシ-1,2-\text{ジメチル-2-シクロヘキセニル}})$ 琥珀酸ジイソプロピルエステル
 $2-(4,5\text{-ジカルボキシ-2-メチル-2-シクロヘキセニル})-3-\text{メチル-琥珀酸ジメチルエステル}$

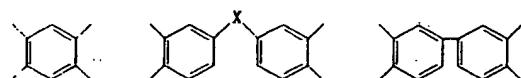
等。これらのジエステルの混合物も使用できる。

本発明の実施の際に使用される他の有機テトラカルボン酸又はそれらの誘導体は下記一般式

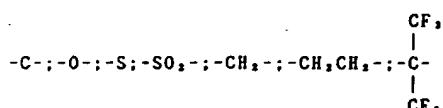


但し A は四価の有機基である、

を有する芳香族テトラカルボン酸又はそれらの誘導体が好適である。四価の有機基は下記構造式



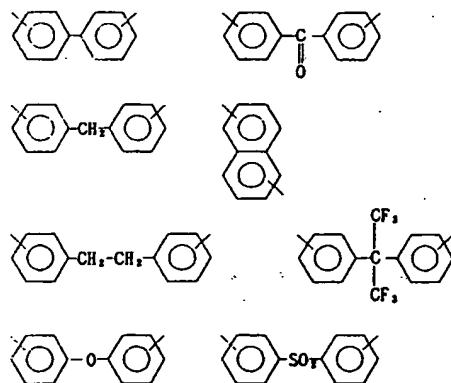
但し X は下記の一種又は多種である：



の一つを有することが好適である。

テトラカルボン酸の中では 3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸のアルキルエステルが好適であり、その低級アルキルジエステルが最

も好適である。又下記のような芳香族基が含まれる：



かのようなジアミンの代表的なものは：

2,6-ジアミノピリジン；

3,5-ジアミノピリジン；

3,3'-ジアミノジフェニルスルホン；

4,4'-ジアミノジフェニルスルホン；

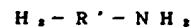
4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド；

3,3'-ジアミノジフェニルエーテル；

も好適である。必要に応じて、二種又は多種の芳香族エステルの混合物、最も好適にはジエステルに富んだ混合物が使用できる。

本発明によれば、ポリイミド発泡体の製造に使用されるテトラカルボン酸誘導体は、米国特許第 4,161,477 号、第 4,183,838 号及び第 4,183,839 号に教示されるようなカプロラクタムであることも可能である。これらの特許に記載されるように、テトラカルボン酸二無水物とカプロラクタムのようなオキソイミンとの反応によりビス-イミドが形成され、次いでジアミン又はジアミン類と反応して所望のポリイミドが生じる。カプロラクタムは反応の際、テトラカルボン酸のエステル部分と同様に挙動する。

前述のテトラカルボン酸又はその誘導体の混合物と共に使用される有機ジアミンは下記式：



但し R' は 5 ないし 16 の炭素原子を含み且つ環中に最高一個のヘテロ原子を含む芳香族基であり、ヘテロ原子は窒素、酸素又は硫

4,3'-ジアミノジフェニルエーテル；

メターフェニレンジアミン；

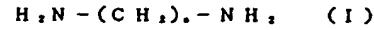
パラーフェニレンジアミン；

4,4'-メチレンジアミン；

2,6-ジアミノトルエン；

2,4-ジアミノトルエン；

等である。本発明のポリイミドの先駆物質の製造において一種又は多種の脂肪族ジアミンが含まれることも可能であり、且つ往々にして望ましいことである。該脂肪族ジアミンは好適には下記式



但し n は 2 ないし 16 の整数である、

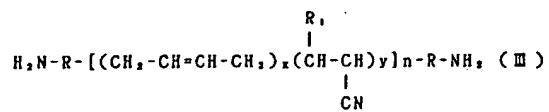
を有するアルファ-オメガ-ジアミノアルカンである。該ジアミンの代表的なものとして 1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,5-ジアミノベンタン及び 1,6-ジアミノヘキサンが含まれる。

前述の脂肪族ジアミンの代わりに又はそれと共に下記式



但し x は 1 ないし 5 の炭素原子に変わる、を有するポリオキシプロピレン型の脂肪族エーテル化ポリアミンを利用することができる。

本発明に包含することができる他の有用な第一ジアミンは一般式：



但し R はフェニレン基又はアルキレン基のいずれかであり、 R_1 は水素又はメチルであり、そして x 及び y は各々独立に 1 ないし 25 の範囲の整数であり、 n は好適には 20 以下の整数である。

を有するアミノ末端ブタジエン-ニトリル共重合体を含む。これらの共重合体においては、ブタジエンがブタジエン及びニトリル単量体の少なくとも 50 重量%を構成することが好ましい。ブタジエンと共重合したニトリル単量体はアクリロニトリル又はメタクリロニトリルのいずれであってもよい。該共重合体はポリイミドの形成において反

但し R はアルキレン基(分枝状又は直鎖状であってもよい)であり、好適には 3 ないし 8 炭素原子を含み、最も好適にはトリメチレンであり；及び A_r は一個又は多数個の融合した又は融合していないベンゼン環から成る芳香族基であり、それが又第一アミノ基以外に適当な置換基(例えばニトロ、アルコキシ等)を有していてもよい、

によって表すことができる。

この種の代表的なジエステルを挙げれば：

エチレングリコール-4-アミノ安息香酸ジエステル；

エチレングリコール-3-アミノ安息香酸ジエステル；

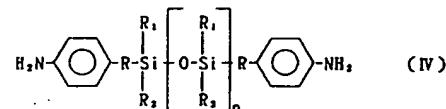
エチレングリコール-2-アミノ安息香酸ジエステル；

トリメチレングリコール-3-アミノ安息香酸ジエステル；

トリメチレングリコール-2-アミノ安息香酸ジエステル；

応するのに充分な液状であること、並びに発泡が可能であるように充分に液状であることが保証されるように、一般に低分子量、好適には 3,000 以下の低分子量を有する。

本発明の生成物に含有し得る第一ジアミンの更に他の種類は下記一般式：



但し R は C_2 ないし C_4 アルキレン基であり、 R_1 及び R_2 は各々独立に 1 ないし 3 炭素原子を含む低級アルキルであり、及び n は 1 ないし 4 の整数である、

を有するような芳香族アミノ末端シリコーンである。

本発明の発泡体の形成に使用し得る他の好適な範囲のジアミンは、アミノ置換芳香族カルボン酸及びポリメチレングリコールのジエステルである。該ジエステルは下記一般式：



トリメチレングリコール-3-アミノ-2-ニトロ安息香酸ジエステル；

テトラメチレングリコール-3-アミノ-4-ニトロ安息香酸ジエステル；

テトラメチレングリコール-3-アミノ-5-ニトロ安息香酸ジエステル；

テトラメチレングリコール-4-アミノ-2-ニトロ安息香酸ジエステル；

1,5-ベンタンジオール-4-アミノ-3-ニトロ安息香酸ジエステル；

1,6-ヘキサンジオール-5-アミノ-2-ニトロ安息香酸ジエステル；

ネオベンチルグリコール-4-アミノ-2-メチル安息香酸ジエステル；

1,8-オクタンジオール-4-アミノ-2-ブロビル安息香酸ジエステル；

1,9-ノナンジオール-3-アミノ-4-メチル安息香酸ジエステル；

1,10-デカンジオール-4-(4-アミノフェニル)安息香酸ジエステル；

等が含まれる。かようなジェステルの混合物を使用してもよい。

特に好適なこの種のジェステルはトリメチレングリコール(1,3-プロパンジオール)及び4-アミノ安息香酸のジェステルである。

本発明の実施において、有機テトラカルボン酸は好適にはそのジェステル、最も好適にはメタノール又はエタノールのジェステルであって、上記に言及したアミンと反応し、団結した脆い発泡構造物状のプレポリマーを形成し、次いで更にイミドを形成させるために加熱処理を施され、それにより重合体が硬化する。テトラカルボン酸エステルを使用する時には、この操作は所望のポリイミド発泡体を与えるための発泡剤を添加し、又は添加しないどちらの方法でも行うことができる。

本発明の先駆物質及び重合体の製造に使用される相対的な比率は多様であることができる。一般にテトラカルボン酸又はその誘導体と第一ジアミンの間の反応のように、事实上化学量論的な比率を使用することが好ましい。しかし、過剰に存在

方は二つのベンゼン環を含むビリジン、好適には4,4'-メチレンジアニリン及び/又は4,4'-オキシジアニリンである組み合わせ物が使用される。この概念に従って芳香族アミンの組み合わせ物を使用する時には、非-複素環式ジアミン対空素含有複素環式ジアミンのモル比は1.0ないし3.0、好適には1.5ないし2.8の範囲内である。

テトラカルボン酸の低級アルキルエステルを使用する時には、結果的に反応中に生じるアルコール並びに反応の間に脱離する水は重合の際に発泡剤として使用でき、所望のポリイミド発泡体を形成する。別法として有機又は無機の各種の発泡剤を任意に使用することができる。セロゲン(Celogen)TSH、セロゲンOT、セロゲンAZ130、セロゲンRA、セロゲンHT500、セロゲンHT550、炭酸水素ナトリウム、ベンゼンスルホニルヒドラジド、硝酸、安息香酸、及び粒径を調整されたエパンデックス(Epandex)5PTのような固体状の発泡剤を使用することにより、得られ

する過剰の反応剤は通常反応に関与しないが、非-化学量論的混合物を使用することができる。上記に指摘したように使用されるテトラカルボン酸又はその誘導体の1ないし40モル%(好適には10ないし30モル%、最も好適には約20モル%)は、一種又は多種のジカルボキシシクロヘキセニル琥珀酸又はその誘導体から構成されている。残余の組成は、なお他のジアミン、例えば式I、II、III及びIV及びV、又は任意のそれらの混合物として上記に言及した形式のジアミンが添加され又は添加されない、芳香族系又は複素環式ジアミンから構成されている。アミンの全体的な組み合わせ物は式I、II、III及びIVのジアミンを約10モル%以上含有しないことが普通である。式Vのジアミンの場合は、使用されるジアミンの最高約40モル%まで含有されていてもよい。

本発明の一つの好適な形態によれば、芳香族アミンの組み合わせ物、即ちその一つは空素複素環式ジアミン、好適には2,6-ジアミノピリジン及び/又は3,5-ジアミノピリジンであり、他

るポリイミド発泡体の細胞構造の均一性をより正確に調整することができる。発泡剤の直径が200μm以下であり、発泡剤粒子寸法の98%が直径1.50μm以下であるように、ボールミル又は他の摩擦法で処理された固体状発泡剤が上記のような使用に好適である。

上記に商品名で特定された発泡剤の化学組成は下記の通りである：

発泡剤	化学組成
セロゲンTSH	トルエンスルホニルヒドラジド
セロゲンOT	p,p'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)
セロゲンAZ130	アゾジカルボンアミド
セロゲンRA	p-トルエンスルホニルセミカルバジド
セロゲンHT500	改質ヒドラジン誘導体
セロゲンHT550	ヒドラゾルジカルボキシレートエクスパンデックス5PT
	5-フェニルテトラゾール

特定の密度及び I LD 値を獲得するために各種の濃度で発泡剤を使用することができる。ポリイミド先駆物質に対し最高 10%、及び好適には 1 ないし 5% の濃度を使用することができる。約 2.5 重量% の濃度が特に好適である。

米国特許第4,621,015号に指示された種類の水化された有機化合物も本工程中の発泡剤として使用できる。

本発明の実施において、反応混合物中に各種の充填剤及び／又は補強材を包含させることができるのである。例えば、黒鉛、ガラス及び他の合成繊維を組成物に添加して、繊維で補強された生成物を製造することができる。必要に応じ、密度の調節のためにマイクロバルーン(microballoon)を添加することができる。細胞構造の安定性と均一性を向上させるために界面活性剤を使用し、耐疲労性を増大させ、そして発泡体を一層柔軟及び弾性的とすることが屢々望ましいことである。この用途に使用するような界面活性剤の性質は周知であり、特許文献中に報告されている。

を行うことができる。この技術においては、先駆物質はしないし $100\text{ k}\mu$ の範囲の出力で、915ないし 2450 mHz の範囲の高周波に、しないし 120 分間暴露される。出力対プレポリマー重量比は一般に 1 kg 当たり 0.1 ないし $10\text{ k}\mu$ の範囲内に入る。

本発明の基本的概念を記載したので、下記の実施例を参照されたい。該実施例は実例を挙げて説明するために示されたもので、本発明の実施を制限するためのものではない。

下記の略称が実施例中で使用されている：

MDA - 4,4'-メチレンビスアニリン

D A P - 2,6-ジアミノピリジン

m P M B A - 4,4'-[1,3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビス-アニリン

ATBN - アミノ末端ポリ(ブタジエン-アク
リロニトリル)、(ハイカ- [HYCA

811 300 X 162

ODA - 4,4'-オキシジアニリン
B-1400 - 日本インキ・化粧工業社からエビ

必ずしも必要ではないが、得られる発泡体の難燃性をなお一層増大させるために、或種の用途には配合物中に適当量の難燃剤を添加することが望ましい。

本発明の先駆物質の製造において、米国特許第4,296,208号に記載された手法及びスプレー乾燥技術を使用することが好ましい。

先駆物質がポリイミド発泡体に転化される温度は、一般に他のポリイミド重合体の製造に使用される温度である。原則として 200 ないし 400 °C の範囲の温度が、5 ないし 60 分又はそれ以上長い加熱時間と共に使用される。当業者は了解しているように、反応を行う時間は或程度反応温度に依存し、温度が高ければそれだけ短い反応時間の使用が可能となる。反応の第一段階において比較的低温で加熱し、次いで後期の段階で一段と高い温度に加熱することも可能である。

加熱は必要に応じ慣用の炉中で行うことができる。別法として、先駆物質の発泡ポリイミド重合体への発泡及び硬化はマイクロ波加熱手段により

クロン [EPICLON] B-4400の商品名で
市販されている 5-(2,5-ジオキソ
テトラヒドロフリル)-3-メチル-3
-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン
酸無水物 --- 米国特許第4,271,
079号参照

M - 5060 - ミリケン [Milliken] 社のミリケン化
学部からミルドライド [MILDREDIDE]
④ 5060の商品名で市販されている 5
-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリ
ル)-4-メチル-3-シクロヘキセン-
1,2-ジカルボン酸無水物 ---米国
特許第4,371,688号参照

B T D A 一ベンゾフェノンテトラカルボン酸メ

テルエステル D C - 193 ニボリシロキサン界面活性剤(ダ)

コーニング [Dow Corning]

P C F ポンド／立方フィート
I F D - A S T M 試験法名称 D 3 5 7 4 - 8
I の押込み試験法により測定される

押込力屈挠性

総てのポリイミド発泡体は二段階マイクロ波加熱炉法を用いて製造された。マイクロ波は二個のマイクロ波源を有するガーリング・モア(Gerling Moore)5.5 kwマイクロ波キャビティであり、その内一つだけを使用した。低出力(一マイクロ波源)は1.5 kwであり、全規模出力(一マイクロ波源)は2.75 kwであった。

圧縮永久歪の測定はASTM試験法名称D 3574-81に従い、長さ2インチ幅2インチ及び厚さ1インチの試料を用い、一定の量だけ圧縮し、70°Cで22時間保持して測定された。

ローラー疲労の結果はASTM試験法名称D 3574-81に従って“一定力下でのローラー剪断(Roller Shear at Constant Force)”による動的疲労試験法を用いて測定された。

実施例 1処方

[(0.80モルのBTDA + 0.20モルのB-4400)当たり(0.70モルのMDA + 0.3モ

ルのDC-193を添加し、再度メタノールを洗浄に用いて、そして系を搅拌した。

溶液を150°Fに保持された加熱炉を用いて、深い平鍋中で部分的に乾燥した。次いで生成物を始めは水銀柱25インチに調節され、引き続き水銀柱29インチに増加させた真空を用い、150°Fに保たれた真空炉を使用して最終乾燥処理を行った。真空及び乾燥工程は合計3時間40分間を要した。ポリイミド先駆物質を粉末状として製造するため、固体物を搅拌処理した。合計637.2gのポリイミド先駆物質が回収された。

先駆物質を型中に入れ、2.75kwで19分間マイクロ波に暴露した。得られた団塊状の発泡体生成物を加熱炉中に運んで470°Fで37分間、及び490°Fで更に25分間保持し、次いで放冷した。

得られた硬化した発泡体からトリムされた形材を用いて、それらの性質の測定及び観察が為された。

結果

ルのDAP)] + 単量体の合計重量に対し1.84%のDC-193

方法

搅拌機、還流冷却器及び温度計を備えた加熱マントル中の三つロ丸底ガラス製フラスコに、311.3g(0.97モル)のBTDA、63.6g(0.24モル)のB-4400、307.1g(9.6モル)のメタノール、及び16.9gの水を導入した。ヒーター及び搅拌機のスイッチを入れた。溶液の外観は白っぽいミルク状であった。温度50°Cで22分後に、ヒーターのスイッチを停め、混合物を更に15分間搅拌した。この点で温度は68°Cに達し、反応混合物はエステル化反応の終結を示す、透明な、濃い琥珀色の溶液に転じた。反応系を搅拌し且つ温度を43及び47°Cの間に保持しながら、メタノールを希釈液及び洗浄に用いて、各種ジアミンを下記の量及び順序、即ち：166.6g(0.36モル)のMDA及び39.2g(0.36モル)のDAPの順序で添加した。次いで温度を48°Cに上げ、メタノールで希釈され

発泡体は軟質で柔軟性があったが、極めて弾性的であった。それらは座席クッション用として極めて有望であるように考えられた。発泡体の密度は0.87pcfであった。発泡体は70°Cで22時間後、50%の圧縮で21%の、90%の圧縮で61%の圧縮永久歪みを有していた。発泡体は21psiの引張強度、24%の破断点伸び及び35のLOI(ASTM D 3863-77)を有していた。

実施例 2処方

[(0.80モルのBTDA + 0.20モルのB-4400)当たり(0.73モルのMDA + 0.3モルのmPMB)] + 単量体の合計重量に対し1.88%のDC-193

方法

309g(0.96モル)のBTDA、63g(0.24モル)のB-4400、308g(9.61モル)のメタノール及び15gの水を用いて、23ないし73°Cに調節された温度で46分間の間反

応期間をおいてジエステルの混合物を三つロフラスコ中で製造した。次いで淡い、透明な琥珀色の溶液にジアミンを添加した。下記の順序及び添加量が使用された：124g (0.36モル)のmP M B A 及び175g (0.88モル)のM D A 。これらの添加は35ないし63℃の間の温度で約2時間と5分間に亘って行われた。メタノール洗浄が使用された。メタノールに溶解した12.6gのD C - 193を添加した後、再度メタノール洗浄が使用された。次いで得られた反応溶液を2時間51分間攪拌し、次いで一夜放置した。次いで得られた反応溶液を25ないし29インチの水銀柱に調節された真空及び150°Fの温度を有する真空炉を用いて乾燥した。粉末を二段階マイクロ波-加熱炉法で型を用いてポリイミド発泡体に転化した。粉末を1.5kwで20分間マイクロ波に暴露した。加熱炉中における温度は4時間50分間に亘り450°F、42分間に亘り460°F及び51分間に亘り470°Fであった。発泡体からトリムされた形材が下記に記載される物理的性質

た。メタノール洗浄を使用して添加を容易とし、且つ添加の際反応混合物の温度を19分間に亘り48ないし50℃に調節した。次いで反応混合物にメタノールを希釈及び洗浄を用いて10.9gのD C - 193を添加した。得られた混合物を約2時間5分間攪拌した。溶液を一夜放冷した。

ポリイミド先駆物質は一般に実施例2のように稼働している真空炉を使用して粉末状に単離した。乾燥したポリイミド先駆物質は614gであった。識別したポリイミド先駆物質を二段階マイクロ波-加熱炉法で型を用いてポリイミド発泡体に転化した。作業周期のマイクロ波部分は1.5kwで20分間であった。炉中の最終硬化は2時間11分間に亘り470°Fで行われた。

結果

発泡体は軟質で且つ柔軟性があり、0.62p c'の密度を有し、50%の圧縮で29%の圧縮永久歪及び90%の圧縮で67%の圧縮永久歪を有していた。

の測定に使用された。

結果

ポリイミドは極めて堅固であるが弾性的且つ柔軟性があり、0.63p c'の密度を有していた。それは50%の圧縮で35%の圧縮永久歪及び90%の圧縮で75%の圧縮永久歪を有していた。

実施例 3

処方

[(0.80モルのB T D A + 0.20モルのM - 5060)当たり(0.73モルのM D A + 0.27モルのD A P)] + 単量体の合計重量に対し1.85%のD C - 193

方法

309g (0.96モル)のB T D A 、64g (0.24モル)のM - 5060、308g (9.61モル)のメタノール及び15g の水からジエステルの混合物を形成した。混合物に熱をかけ、温度を27℃から69℃に上げた。得られた透明な、淡いコーヒー色の溶液にM D A (180g : 0.91モル)及びD A P (36g : 0.33モル)を添加し

実施例 4

処方

[(0.80モルのB T D A + 0.20モルのB - 4400)当たり(0.72モルのM D A + 0.31モルのD A P + 0.00037モルのA T B N)] + 単量体の合計重量に対し2.32%のD C - 193

方法

309g (0.96モル)のジエステル、63g (0.24モル)のB - 4400、308g (9.61モル)のメタノール及び15g の水からジエステルのメタノール溶液を製造した。35分間の反応期間の間、反応温度を23℃から69℃に上げた。この溶液に下記の順序で下記の成分を添加した：A T B N (0.80g ; 0.0046モル)；M D A (170g ; 0.86モル)；D A P (40g ; 3.37モル)；及びD C - 193 (13.5g)。M D A 、D A P 、及びD C - 193はメタノール溶液として添加され、且つメタノール洗浄が使用された。最高反応温度は69℃であった。ポリイ

ミド先駆物質は水銀柱 25 インチの初期圧力から水銀柱 28 ないし 29 インチの最高圧力までの範囲の真空を用いた真空炉を使用した真空乾燥法によって回収された。固体物はポリイミド先駆物質を粉末状として得るために搅拌処理された。合計 648g の粉末状ポリイミド先駆物質が粉末状に回収された。ポリイミド発泡体は二段階自由上昇マイクロ波-加熱炉法(マイクロ波: 1.5 kw 20 分間; 加熱炉: 470 下 1 時間 55 分間)を用いて製造された。得られた発泡体からトリムされた形材が物理的性質の測定及び観察に使用された。

結果

発泡体は 0.47 pcf の密度を持ち軟質且つ柔軟性であった。それは 50% の圧縮で 32% の圧縮永久歪、及び 90% の圧縮で 66% の圧縮永久歪を有していた。発泡体は 6 psi の引っ張り強度及び 21% の破断点伸びを有していた。

実施例 5

処方

[(0.80 モルの BTDA + 0.20 モルの B-

で 150 下において乾燥後ポリイミド先駆物質は粉末状に回収された。回収物は 621g であった。ポリイミド発泡体は二段階マイクロ波-加熱炉法(マイクロ波: 1.5 kw 20 分間; 加熱炉: 470 下 2 時間)を使用してポリイミド先駆物質から型中で製造された。発泡体からトリムした形材が物理的性質の測定に使用された。

結果

発泡体は 0.42 pcf の密度を持ち軟質且つ柔軟性及び弾力性があった。それは 50% の圧縮で 25% の圧縮永久歪及び 90% の圧縮で 58% の圧縮永久歪、10 psi の引っ張り強度及び 27% の破断点伸びを有していた。

実施例 6

処方

[(0.8 モルの BTDA + 0.2 モルの B-4400)当たり(0.75 モルの MDA + 0.27 モルの DAP)] + 单量体の合計重量に対し 1.84% の DC-193

方法

4400)当たり(0.57 モルの MDA + 0.46 モルの DAP)] + 单量体の合計重量に対し 1.85% の DC-193

方法

メタノール中で 2-(4,5-ジカルボキシ-3-メチル-2-シクロヘキセニル)琥珀酸ジメチルエステル及びベンゾフェノンテトラカルボン酸ジメチルエステルの混合物を得るために下記の成分を使用した: 309g (0.96 モル)の BTDA; 63g (0.24 モル)の B-4400; 308g (9.61 モル)のメタノール; 及び 15g の蒸留水。得られたジメチルエステルのメタノール溶液に、メタノールを希釈及び洗浄剤として使用して、135g (0.68 モル)の MDA 及び 60g (0.55 モル)の DAP を添加した。次いで 10.5g の DC-193 をメタノール溶液の形態で、且つメタノール洗浄を用いて反応混合物中に導入した。約 26 分間混合物を搅拌後、搅拌を止め、溶液を乾燥するために箱を内張りした深鍋中に移した。水銀柱 25 ないし 29 インチの真空

搅拌機及び加熱装置を備えた 5l の反応フラスコ中で下記の成分: 1,289g (4.00 モル)の BTDA、264g (1.00 モル)の B-4400、1,025g (31.99 モル)のメタノール及び 48g の水を用いて実施例 1 の一般的方法に従って混合メチルジエステルのメタノール溶液を製造した。この系を 50 分間搅拌し、同時に温度を 23°C から 72°C に上げると、この時点で溶液は透明となり、エステル化反応の終結を示す濃い琥珀色に変わった。更にメタノールを希釈及び洗浄に使用して、739g (3.73 モル)の MDA 及び 150g (1.37 モル)の DAP を反応混合物中に導入した。この添加の際、温度は 52 ないし 54°C の程度であった。次いで 45g の DC-193 をメタノール溶液として添加した。MDA、DAP 及び DC-193 と共に添加されたメタノールの合計量は 712g であった。次いで混合物を 2 時間 4 分間搅拌した。随時 29,000 rpm まで减速しながら 32,500 ないし 34,500 rpm で作動する円盤状アトマイザーを備え、出

口温度は一般に 68 ないし 73 °C の範囲にあり；放速時は 64 °C に下り且つ最高 70 °C までとし；及び入り口温度は 95 ないし 121 °C の範囲であるナイロ・アトマイザー (NIRO ATOMIZER) 噴霧乾燥機を用いて、生成物を噴霧乾燥した。約 2.5 時間の内に、容積が約 4.5 L である始めの溶液は、重量 2,731 g の噴霧乾燥されたポリイミド先駆物質に転化した。ポリイミド先駆物質からポリイミド発泡体が生じた(一例では、マイクロ波：1.5 kW で 20 分間；加熱炉：470 F で 2.5 時間；別な場合は、マイクロ波：1.5 kW で 5 分間に統いて 2.5 kW で 10 分間；加熱炉：470 F で 1 時間 35 分間；及び更に別な例では、マイクロ波：1.5 kW で 20 分間；加熱炉：470 F で 1 時間 37 分間)。発泡体からトリムされた形材が物理的性質の測定に使用された。

結果

0.42 pcf の密度を持ち、弾力的且つ柔軟な発泡体が得られた。50 % の圧縮永久歪は 33 % で 90 % の圧縮永久歪は 69 % であった。1 F

(160 g ; 0.81 モル)；及び DAP (47 g ; 0.43 モル)。操作の際の温度は 48 °C 及び 71 °C の間に変化し、3 時間 49 分間に亘って攪拌が行われた。次いで温度を 42 °C とし、180 g のメタノールの幾分かを希釈及び洗浄に使用して 8.0 g の DC-193 を導入した。得られた混合物を 2 時間 34 分間攪拌した。噴霧乾燥機を用いてポリイミド先駆物質を粉末状として回収し、25 番の篩を通して篩別した。型を用い、マイクロ波 (出力 1.5 kW) 中に 20 分間、及び加熱炉中に 470 F で 1 時間 28 分間暴露することにより、ポリイミド先駆物質をポリイミド発泡体に転化した。

結果

堅固で弾性的な発泡体は 0.89 pcf の密度を持ち、50 % の圧縮永久歪は 26 % で、90 % の圧縮永久歪は 60 % であった。

実施例 8

処方

[(0.80 モルの BTDA + 0.20 モルの B-

D は 25 % の屈挠で 30 ポンドの力及び 65 % の屈挠で 110 ポンドの力であった。

実施例 7

処方

[(0.8 モルの BTDA + 0.2 モルの B-4400)当たり (0.675 モルの MDA + 0.36 モルの DAP + 0.000375 モルの ATBN)] + 単量体の合計重量に対し 1.38 % の DC-193

方法

BTDA (309 g ; 0.96 モル)、B-4400 (63 g ; 0.24 モル)；メタノール (308 g ; 9.6 L モル) 及び蒸留水 (15 g) を用いて混合ジェステルのメタノール溶液を調製した。40 分間に亘って連続して攪拌しながら、温度を 24 °C から 70 °C に上昇すると、この時点で溶液はエステル化の完結を示す透明且つ暗色の琥珀色となつた。合計 183 g のメタノールを希釈及び洗浄に使用して、ジアミンを下記のように添加した：ATBN (0.78 g ; 0.00045 モル)；MDA

4400 (当たり 0.30 モルの DAP + 0.71 モルの pPMB) + 単量体の合計重量に対し 1.90 % の DC-193

方法

785 g (2.40 モル) の BTDA、159 g (0.6 モル) の B-4400、769 g (24.0 モル) のメタノール及び 36 g の水から複合ジェステルのメタノール溶液を製造した。この溶液を 45 分間加熱し及び攪拌すると、その時間内に温度は 27 °C から 70 °C に上昇した。次いで得られた透明な、濃い琥珀色の溶液にジアミンを添加した。下記の順序及び添加量が使用され：pPMB (744 g ; 2.14 モル) 及び DAP (101 g ; 0.91 モル)；この両者はメタノールと混合して添加され、次いでメタノールで洗浄された。添加は 50 分間に亘って行われ、それと共に温度は 48 °C から 68 °C に上昇した。最後に 34 g の DC-193 がメタノールと一緒に添加された。これらの添加に際して、合計 526 g のメタノールが始めのジェステルのメタノール溶液に添加された。

溶液を約6時間に亘って熱を加えることなく搅拌した。

次いでポリイミド先駆物質は噴霧乾燥によって粉末状に転化され、及び得られた粉末を簡別すると1,956gの生成物が得られた。

二段階マイクロ波-加熱方法を使用してポリイミド発泡体を製造し、それから形材がトリムされた。

結果

0.95pcfの密度を有する堅固な、しかし柔軟性のある発泡体が製造された。

実施例 9

処方

[(0.80モルのBTDA + 0.20モルのB-4400)当たり(0.71モルのODA + 0.30モルのDAP)] + 単量体の合計重量に対し1.90%のDC-193

方法

反応フラスコ中に下記の成分を投入した: BTDA(785g; 2.40モル)、B-4400(1

下で二段階マイクロ波-加熱炉方法を使用してポリイミド発泡体に転化した。

結果

生成物は0.76pcfの密度を持ち、堅固なしかし弾力的な発泡体であり、IFDは25%の屈折で30ポンドの力及び65%の屈折で255ポンドの力であった。発泡体はローラー疲労試験機で14,002サイクル試験後、重量損失は示さず、平均の厚み損失は僅か5.5%であった。

発泡体以外の用途(例えば構造物用、接着剤、フィルム等)に本発明のポリイミドを製造する時には、ジアミンの混合物を有機テトラカルボン酸又はその二無水物、その酸ハロゲン化物、その塩又はそのエステルのような該酸の誘導体と反応させることができる。テトラカルボン酸二無水物はその反応性が高いためにこれらの特殊な反応には最も好適である。

本発明の主なる特徴及び態様は以下の通りである。

1. 少なくとも一種の芳香族又は複素環式第一

59g; 0.60モル)、メタノール(769g; 24.00モル)及び蒸留水(36g)。得られた混合物を搅拌し、45分間加熱すると、温度は25°Cから71°Cに上昇した。得られる透明な、淡い琥珀色の反応溶液に、ODA(430g; 2.14モル)、DAP(101g; 0.91モル)及びDC-193(28g)を添加した。これらの添加は希釈剤及び洗浄剤の両方としてメタノールを使用して行われた。添加の際の反応溶液の温度は49ないし67°Cの範囲内に保持された。これらの希釈及び洗浄操作のために合計460gのメタノールが使用された。ポリイミド先駆物質は、アトマイザーの速度を24,300ないし24,900rpmの範囲とし、入り口温度を93ないし104°C及び出口温度を68.7ないし69.7°Cとして窒素下に反応溶液を噴霧乾燥することにより回収された。こうして1,680gのポリイミド先駆物質が粉末状に得られた。簡別後、先駆物質を下記の条件、即ち: マイクロ波: 2.75kWで12分間; 加熱炉: 485°Fで2時間10分間の条件

ジアミンと、少なくとも一つは1ないし40モル%の2-(ビシナル-ジカルボキシシクロヘキセニル)琥珀酸又はその誘導体であり、且つ第二のものは芳香族テトラカルボン酸又はその誘導体である、少なくとも二種の有機テトラカルボン酸又はその誘導体の混合物との反応により製造されるポリイミド発泡体。

2. 少なくとも一種の芳香族又は複素環式第一ジアミンと、少なくとも一つは10ないし30モル%の2-(4,5-ジカルボキシ-2-シクロヘキセニル)琥珀酸の低級アルキルエステルであり、且つ第二のものはベンゾフェノジテトラカルボン酸の低級アルキルエステルである、少なくとも二種の有機テトラカルボン酸エステルの混合物との反応により製造されるポリイミド発泡体。

3. 芳香族又は複素環式第一ジアミンが4,4'-メチレンジアニリン又は4,4'-オキシジアニリン、又はその両者である上記2に記載のポリイミド発泡体。

4. (a) 少なくとも一種の芳香族又は複素環式

第一ジアミン、及び

(b)少なくとも一つは1ないし40モル%の2-(ビシナルージカルボキシシクロヘキセニル)琥珀酸のエステルであり、且つ第二のものは芳香族テトラカルボン酸のエステルである、少なくとも二種の有機テトラカルボン酸エステルの混合物の本質的に化学量論的な混合物を含んで成る発泡性ポリイミド先駆物質。

5. 2-(ビシナルージカルボキシシクロヘキセニル)琥珀酸のエステルが2-(4,5-ジカルボキシ-2-シクロヘキセニル)琥珀酸の低級アルキルエステルであり、芳香族テトラカルボン酸エステルがベンゾフェノンテトラカルボン酸のエステルを含み、及び該芳香族又は複素環式第一ジアミンが4,4'-メチレンジアニリン又は4,4'-オキシジアニリン、又はその両者を含む上記4に記載のポリイミド先駆物質。

6. (1)

(a)少なくとも一種の芳香族又は複素環式第一ジアミン、及び

ルボン酸の低級アルキルジエステルから成る上記6に記載の方法。

9. 少なくとも一種の芳香族又は複素環式第一ジアミンと、少なくとも一つは1ないし40モル%の2-(ビシナルージカルボキシシクロヘキセニル)琥珀酸又はその誘導体であり、且つ第二のものは芳香族テトラカルボン酸又はその誘導体である、少なくとも二種の有機テトラカルボン酸又はその誘導体の混合物との反応により製造されたポリイミド。

10. 界面活性剤の存在下に、少なくとも一種の芳香族又は複素環式第一ジアミンと、少なくとも一つは10ないし30モル%の2-(ビシナルージカルボキシシクロヘキセニル)琥珀酸又はその誘導体であり、且つ第二のものは芳香族テトラカルボン酸又はその誘導体である、有機テトラカルボン酸ジエステルの混合物との反応により製造されたポリイミド発泡体であって、(a)厚さ3ないし5インチの発泡体試料を用いたASTM試験方法D 3547-81により測定されると少な

(b)少なくとも一つは1ないし40モル%の2-(ビシナルージカルボキシシクロヘキセニル)琥珀酸のエステルであり、且つ第二のものは芳香族テトラカルボン酸のエステルである、少なくとも二種の有機テトラカルボン酸エステルの混合物の本質的に化学量論的な混合物を反応させ；及び(2)反応混合物を加熱して硬化させポリイミド発泡体とすること

を特徴とするポリイミド発泡体の製造方法。

7. 実質的に化学量論的な該混合物を乾燥して粉末状のポリイミド先駆物質とし、そして団結した脆い発泡体構造物を発現させ、それを硬化させて、ポリイミド発泡体を形成させるためにポリイミド先駆物質をマイクロ波で照射処理する上記6に記載の方法。

8. 2-(ビシナルージカルボキシシクロヘキセニル)琥珀酸のエステルが2-(4,5-ジカルボキシ-2-シクロヘキセニル)琥珀酸の低級アルキルエステルであり、及び芳香族テトラカルボン酸エステルが本質的にベンゾフェノンテトラカ

くとも14,000サイクルの疲労寿命、又は(b)厚さが1インチ長さ及び幅が2インチの発泡体試料についてASTM試験方法D 3574-81により測定されると、50%の圧縮で30%以下の圧縮永久性、又は(a)及び(b)の両者を有する発泡体。

特許出願人 エチル・コーポレーション

代理人 弁理士 小田島 平吉

